

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-172582

(P2001-172582A)

(43) 公開日 平成13年6月26日 (2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02	Z 4 J 0 0 4
9/02		9/02	4 J 0 4 0
201/00		201/00	5 G 3 0 1
H 0 1 B 1/24		H 0 1 B 1/24	D

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-355141

(22) 出願日 平成11年12月14日 (1999. 12. 14)

(71) 出願人 000129404

鈴木総業株式会社

静岡県清水市宮加三789番地

(72) 発明者 中西 幹育

静岡県庵原郡富士川町木島846-8

(74) 代理人 100081271

弁理士 吉田 芳春

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性粘着剤および該導電性粘着剤層を有する導電性複合材

(57) 【要約】

【課題】 導電性粘着剤における、導電性を高めるために導電性物質を多量に粘着剤中に含有させると粘着力が低下し、一方、粘着力を高めるために粘着剤中の導電性物質の含有量を低減すると導電性が低下するという二律背反の問題を解決して、導電性と粘着性が共に優れた導電性粘着剤を提供すること、さらには、そのような導電性粘着剤を用いた導電性と粘着性が共に優れた導電性複合材を提供すること。

【解決手段】 導電性物質としてカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を粘着剤中に分散させて導電性粘着剤を構成し、また、かかる導電性粘着剤を用いて導電性複合材を構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 粘着剤中にカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を分散させたことを特徴とする導電性粘着剤。

【請求項 2】 カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方に加えて、フェライトおよび金属シリコンの何れか一方または双方も分散させた請求項 1 に記載の導電性粘着剤。

【請求項 3】 フェライトが軟磁性フェライトである請求項 2 に記載の導電性粘着剤。

【請求項 4】 請求項 1～3 の何れか一つに記載の導電性粘着剤をテープ状またはシート状に成形してなることを特徴とする導電性粘着剤。

【請求項 5】 請求項 1～3 の何れか一つに記載の導電性粘着剤からなる導電性粘着剤層と、柔軟性のある導電性支持体層とを積層させてなることを特徴とする導電性複合材。

【請求項 6】 導電性支持体層の片面に導電性粘着剤層が積層されている請求項 5 に記載の導電性複合材。

【請求項 7】 導電性支持体層の両面に導電性粘着剤層が積層されている請求項 5 に記載の導電性複合材。

【請求項 8】 導電性支持体層が金属蒸着織布である請求項 5～7 の何れか一つに記載の導電性複合材。

【請求項 9】 導電性支持体層が金属繊維からなる織布または不織布である請求項 5～7 の何れか一つに記載の導電性複合材。

【請求項 10】 導電性複合材がテープ状またはシート状である請求項 5～9 の何れか一つに記載の導電性複合材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性粘着剤、およびそれを用いた粘着性の導電性複合材に関する。特に、導電性と粘着性が共に優れた導電性粘着剤、およびそれを用いた粘着性の導電性複合材に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、例えば、コンピューター、通信機器、増幅器等の電子機器を収容するプラスチック製容器の電磁波遮蔽材、電気部品等の接地線、固定・振動防止を兼ねる漏洩電流除去材、さらには、摩擦電気等の静電気の防止材、結露や凍結を防止するための微弱発熱体等に、導電性と接着簡便性とを具備した導電性粘着テープないしシートが用いられている。そして、この導電性粘着テープないしシートとして、一般に、金属粉等の導電性物質を粘着剤中に分散させた導電性粘着剤層と、金属箔等の柔軟性のある導電性支持体層とを積層させてなる導電性複合材のテープ状ないしシート状のものが多用されている。かかる導電性複合材においては、粘着剤層の導電性と、支持体層の導電性とが相俟って、複合材自体の導電性を担保している。すなわち、かかる導電性

複合材においては、粘着剤層と支持体層の何れか一方でも導電性が劣れば、あるいはなければ、複合材自体の導電性は劣ったもの、あるいはないものとなる。

【0003】上記従来の導電性複合材における導電性粘着剤層の導電性粘着剤としては、一般に、銅粉、銀粉、ニッケル粉、アルミニウム粉等の金属粉などの導電性物質を粘着剤中に分散させたものが多用されているが、かかる導電性粘着剤においては、優れた導電性を得るために、導電性物質粒子相互の接触、および該粒子と導電性支持体層および被着体との接触が密になるように、導電性物質を多量に含有させると粘着力が低下し、一方、粘着力を高めるために導電性物質の含有量を低減すると、上記各接触が不十分となって、導電性が低下するという二律背反の問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の状況に鑑み、第一には、上記二律背反の問題を解決して、導電性と粘着性が共に優れた導電性粘着剤を提供することにある。第二には、そのような導電性粘着剤を用いた導電性と粘着性が共に優れた導電性複合材を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記本発明の目的を達成すべく鋭意研究した結果、粘着剤中に分散させる導電性物質としてカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を用いることによって、上記本発明の目的を達成できることを見出して本発明を完成した。また、本発明者は、カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を導電性物質として用いるに際し、必要に応じて、導電性粘着剤の熱伝導性を向上させるために、フェライトおよび金属シリコンの何れか一方または双方を併用して粘着剤中に分散させると、好適に導電性粘着剤の熱伝導性を向上させ得ることを確認している。

【0006】すなわち、本発明は、上記本発明の目的を達成するために、次の導電性粘着剤および導電性複合材を提供する。

(1) 粘着剤中にカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を分散させたことを特徴とする導電性粘着剤。

(2) カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方に加えて、フェライトおよび金属シリコンの何れか一方または双方も分散させた上記(1)に記載の導電性粘着剤。

(3) フェライトが軟磁性フェライトである上記(2)に記載の導電性粘着剤。

(4) 上記(1)～(3)の何れか一つに記載の導電性粘着剤をテープ状またはシート状に成形してなることを特徴とする導電性粘着剤。

(5) 上記(1)～(3)の何れか一つに記載の導電性

粘着剤からなる導電性粘着剤層と、柔軟性のある導電性支持体層とを積層させてなることを特徴とする導電性複合材。

(6) 導電性支持体層の片面に導電性粘着剤層が積層されている上記(5)に記載の導電性複合材。

(7) 導電性支持体層の両面に導電性粘着剤層が積層されている上記(5)に記載の導電性複合材。

(8) 導電性支持体層が金属蒸着織布である上記(5)～(7)の何れか一つに記載の導電性複合材。

(9) 導電性支持体層が金属繊維からなる織布または不織布である上記(5)～(7)の何れか一つに記載の導電性複合材。

(10) 導電性複合材がテープ状またはシート状である上記(5)～(9)の何れか一つに記載の導電性複合材。

【0007】本発明に従って、導電性物質としてカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を用いると、これらは、後記するこれらの特異な形状からして明らかなように、従来の金属粉に比べて、相互の絡み合いが容易であって相互の接触を容易に密にすることができ、かつ、導電性粘着剤においてマトリックスとして機能する粘着剤の層の外面まで容易に貫通して、該粘着剤の層と接する導電性支持体層および被着体との接触を容易に密にすることができ、したがって従来の金属粉に比べて少ない使用割合で所期の導電性を得ることができるものである。また、フェライトおよび金属シリコンの何れか一方または双方は、熱伝導性に優れた充填材であるので、必要に応じて、これらを目的の導電性粘着剤の所期の導電性を損なわない範囲で用いることによって、導電性粘着剤の熱伝導性を向上させることができる。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施に当たり、粘着剤としては、従来から導電性粘着剤の構成に用いられている各種の粘着剤を適宜選択して用いることができる。その例として、アクリル酸エステル樹脂等のアクリル系、シリコーンゴムないし樹脂等のシリコーン系、酢酸ビニル樹脂、ビニルエーテル樹脂等のビニル系、天然ゴム、合成ゴム等のゴム系等の粘着剤が挙げられる。これらの粘着剤は、必要に応じて2種以上を併用することもできる。

【0009】粘着剤に分散させるカーボンナノチューブあるいはカーボンマイクロコイルとしては、公知の各種カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルを用いることができる。カーボンナノチューブは、一般に、炭素からなる、外径2～70nmで、長さが直径の10²倍以上である円筒状の中空繊維状のものであって、炭素含有ガスの気相分解反応や、炭素棒、炭素繊維等を用いたアーク放電法等によって得られるものである。また、その末端形状は必ずしも円筒状である必要は

なく、例えば円錐状等変形していても差し支えない。さらに、末端は、閉じた構造でも開いた構造でもどちらでも良い。好ましく用いられるカーボンナノチューブの例として、ハイペリオン・カタリシス・インターナショナル社製のGraphite Fibrils Grades BN(商品名)等が挙げられる。また、カーボンマイクロコイルは、一般に、炭素からなる、繊維直径が0.05～5μm、コイル外径が繊維直径の2～10倍であり、巻数が10μm当たり5/コイル外径(μm)～50/コイル外径(μm)であるコイル状繊維のものであって、炭素含有ガスの気相分解反応によって得られるものである。これらのカーボンナノチューブとカーボンマイクロコイルは、必要に応じて、この両者を併用することもでき、その併用割合は適宜設定することができる。本発明の導電性粘着剤は、上記のような粘着剤に上記のようなカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を分散させて構成される。カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方の使用割合は、必要に応じて適宜設定することができるが、一般に、粘着剤の固形分100重量部に対して1～10重量部が適当であり、好ましくは3～7重量部である。

【0010】本発明においては、必要に応じて、導電性粘着剤の熱伝導性を向上させるために、上記カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方に加えて、フェライト、あるいは金属シリコン、あるいはこの両者を粘着剤中に分散させることができる。これらのフェライトおよび金属シリコンの何れか一方または双方の使用割合は、目的の導電性粘着剤の所期の導電性を損なわない範囲であれば必要に応じて適宜設定することができる。一般に、粘着剤+カーボンナノチューブ(カーボンマイクロコイル)の総vol%に対し、1～100vol%となる割合が適当である。

【0011】上記フェライトとしては、従来から知られ、市販されている各種のフェライトを適宜選択して用いることができる。また、このフェライトとしては、軟磁性フェライトあるいは硬磁性フェライトの何れも用いることができるが、一般に軟磁性フェライトが好ましく用いられる。軟磁性フェライトは、微弱な励磁電流でも磁氣的機能を発揮し、励磁電流を遮断すれば磁氣的機能が消失するという特性を有し、熱伝導性の電磁制御器具等に使用できるものである。硬磁性フェライトは、一旦磁化されるとそのままの磁氣的機能を保ち続けて磁石として作用するものである。したがって、軟磁性フェライトと硬磁性フェライトは、上記それぞれの特性に応じて使い分けることができる。また、フェライトを用いた場合には、粘着剤に上記のような磁性と共に電磁波シールドないし吸収性も付与される。なお、フェライトは比較的安価なものである。上記軟磁性フェライトとしては、特に限定されるものではなく、その例として、Znフェ

ライトとの複合フェライト、例えば、 $Mn-Zn$ フェライト、 $Ni-Zn$ フェライト、 $Ni-Zn-Cu$ フェライト等を挙げることができる。また、上記硬磁性フェライトとしても、特に限定されるものではなく、その例として、 Co フェライトと Fe, O との固溶体である OP 磁石、 $BaO \cdot 6Fe, O$ 、付近の組成で、マグネトブラムバイト構造を有するバリウムフェライト磁石、フェロックスプレーナ、希土類元素の鉄ガーネット（ $YG1$ 、 TAG 、 GGG 等）等を挙げることができる。

【0012】また、上記金属シリコンとしても、従来から知られ、市販されている各種の金属シリコンを適宜選択して用いることができる。一般に、金属シリコンは、ケイ砂を炭素等で還元する方法などで製造され、純度99.5%以上のものが化学工業用として多用されている。また、かかる化学工業用金属シリコンをさらに精製するための精製方法も種々提案されている。例えば、化学工業用金属シリコンを溶融して再結晶化させ、さらに粉碎して酸処理する精製方法（特開昭60-195015号公報等）、化学工業用金属シリコンを微細に粉碎し、 HF 水溶液で処理する精製方法（特開平6-107406号公報）などが提案されている。本発明においては、上記のような化学工業用金属シリコンも、それをさらに精製した精製品も適宜選択して用いることができる。

【0013】上記フェライトおよび金属シリコンの形状は特に限定されるものではなく、球状、ウィスカー状、不定形状等の種々の形状のものを適宜選択して用いることができるが、一般に球状であるものが好ましく用いられる。その粒径は、必要に応じて適宜設定することができるが、一般に約数百 nm ～数 μm が好ましい。

【0014】また本発明は、上述のカーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイル、あるいは必要に応じてフェライトおよび金属シリコンを用いることを条件とするが、それらに加えて、従来知られた、銅粉、銀粉、ニッケル粉、アルミニウム粉等の金属粉を必要に応じて併用し粘着剤中に分散することもできる。

【0015】本発明の導電性粘着剤の調製は、それ自体公知の混合手段によって、粘着剤中に、カーボンナノチューブおよびカーボンマイクロコイルの何れか一方または双方を、必要に応じてフェライトおよび金属シリコンの何れか一方または双方をも、均一に分散させて行うことができる。この分散の混合手段の例として、ヘンシェルミキサー、オープンロールミキサー、バンバリー混合機等が挙げられる。

【0016】本発明の導電性粘着剤は、用途の態様等に応じて、各種の形態でその用途に供することができる。用途に供する一つの形態として、本発明の導電性粘着剤は、それをテープ状あるいはシート状に成形し、この成形された導電性粘着剤テープあるいはシートを、支持体を用いることなく単独で用途に供することができる。こ

の場合、テープ状あるいはシート状への成形は、それ自体公知の成形手段を適宜採用して行うことができる。その一例として、流動状態の導電性粘着剤を、流延法、 T ダイフィルム成形法等によりテープ状あるいはシート状に成形し、該成形物を乾燥させて、乾燥された導電性粘着剤のテープあるいはシートを得る方法がある。なお、テープの作製は、シートを作製しておき、該シートをテープに裁断して作製することもできる。この導電性粘着剤のテープあるいはシートの厚さは、その用途等に応じて適宜設定することができるが、一般に、 $10\mu m \sim 1mm$ が適当である。上記成形物の乾燥の条件は、用いた粘着剤の種類、状態等に応じて適宜設定することができる。また、導電性粘着剤の保形性、成形物のテープあるいはシートの強度等の関係上、粘着剤として、アクリル酸エステル樹脂等のアクリル系、シリコーンゴムないし樹脂等のシリコーン系、酢酸ビニル樹脂、ビニルエーテル樹脂等のビニル系、天然ゴム、合成ゴム等のゴム系の粘着剤を用いることが好ましい。カーボンナノチューブおよび/またはカーボンマイクロコイル等の使用割合を、粘着剤の固形分100重量部に対して1～6重量部に止めることが好ましい。また、この導電性粘着剤のテープあるいはシートにおいては、一般に、その両面に被着体に貼着されるまでは離型紙が仮設装着されており、被着体への貼着に際して該離型紙を剥離して被着体に貼着されることは勿論である。

【0017】また、用途に供する他の一つの形態として、本発明の導電性粘着剤は、多くの場合、本発明の導電性粘着剤からなる導電性粘着剤層と、柔軟性のある導電性支持体層とを積層させた導電性複合材として用途に供される。かかる導電性複合材の製造は、それ自体公知の従来の導電性複合材の製造法と同様の製造法を適宜採用して行うことができる。この製造法の一例として、導電性支持体上にワニス状の導電性粘着剤を塗布し、その塗膜を乾燥させて、乾燥された導電性粘着剤層と導電性支持体層とが積層された導電性複合材を製造する方法がある。上記塗膜の乾燥の条件は、用いた粘着剤の種類、状態等に応じて適宜設定することができる。そして、上記柔軟性のある導電性支持体層としては、従来から知られ、市販されている銅箔、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケル箔等の各種の金属箔を適宜選択して用いることもできるが、金属蒸着織布、金属繊維からなる織布または不織布が好ましく用いられる。金属箔より、これらの織布あるいは不織布の方が、伸縮性があって、被着体の形状に馴染み易く、便利である。上記金属蒸着織布としては、従来から知られ、市販されているものを適宜選択して用いることができる。金属蒸着織布の蒸着金属の例としては、銀、金、銅、アルミニウム、ステンレス、ニッケル等が挙げられ、また、その織布の繊維の例としては、綿、麻、石綿等の天然繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、ポリビニルアルコール繊維、アク

リル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、ポリウレタン繊維、ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等の合成繊維等が挙げられる。また、上記金属繊維からなる織布または不織布の金属の例としては、上記金属蒸着織布の金属と同様の例が挙げられる。この導電性複合材における導電性粘着剤層の厚さは、その用途等に応じて適宜設定することができるが、一般に、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ が適当である。また、この導電性複合材においては、従来の導電性複合材と同様に、通常、導電性粘着剤層の被着体に貼着させる側の表面に、離型紙が被着体に貼着されるまでは仮設装着されており、被着体への貼着に際して該離型紙を剥離して被着体に貼着されることは勿論である。

【0018】上記本発明の導電性複合材は、一般に、テープ状あるいはシート状に作製され、それぞれの用途に供される。テープ状の導電性複合材は、シート状に作製した導電性複合材をテープ状に裁断して作製することもできる。また、上記導電性複合材は、その用途等に応じて、例えば柔軟性のある導電性支持体層の片面に導電性粘着剤層を積層した2層構造とすることもできるし、導電性支持体層の両面に導電性粘着剤層を積層した3層構造とすることもできる。

【0019】本発明の導電性粘着剤は、優れた導電性、接着性と共に、優れた電磁波シールド性、電界シールド性、静電気防止性、抵抗発熱性等の諸特性を有するので、これらの諸特性の求められる諸分野の導電性粘着剤として幅広く好適に適用することができる。

【0020】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

【0021】実施例1

アクリル酸エステル樹脂系粘着剤（スリオンテック社製粘着テープ用粘着剤：固形分40wt%）に、カーボンナノチューブ（ハイベリオン・カタリシス・インターナショナル社製、Graphite Fibrils Grades BN）を、上記粘着剤の固形分100wt%に対して5wt%加えて、常温で三本ロール混練機により混合して、上記カーボンナノチューブが均一に分散された導電性粘着剤を調製した。この得られた導電性粘着剤を、導電性支持体層として金属蒸着織布（SKC社製、Ag蒸着織布：厚さ $30\mu\text{m}$ ）の片面に、常温でロールコーターにより塗布し、厚さ $50\mu\text{m}$ の導電性粘着剤層と上記金属蒸着織布層からなる導電性複合材シート（厚さ $80\mu\text{m}$ ）を製作した。

【0022】実施例2

実施例1において、カーボンナノチューブと共に、軟磁性フェライト粉末（戸田工業社製のソフトフェライト・型番KNS-415）を粘着剤の固形分100vol%に対して、100vol%用いたこと以外は、実施例1と同様に操作して、導電性粘着材を調製し、それを用いて導電性複合材を製作した。

【0023】実施例3

実施例1において、カーボンナノチューブと共に、金属シリコン（アドマテック社製、アドマファインシリコン・型番HS-SN）を粘着剤の固形分100vol%に対して、100vol%用いたこと以外は、実施例1と同様に操作して、導電性粘着剤を調製し、それを用いて導電性複合材シートを製作した。

【0024】実施例4

実施例1で調製したと同様の導電性粘着剤を、平滑な基板上に載置した離型紙の上に、常温でロールコーターにより流延し、それを所定時間で乾燥して、粘着剤厚さ $60\mu\text{m}$ の導電性粘着剤シートを作製した。

【0025】実施例5

実施例1で得られた導電性複合材シートを用い、この導電性複合材シートの導電性粘着剤層の積層されていない方の面に、実施例1で調製したと同様の導電性粘着剤を、実施例1と同様に操作して、塗布し、それを乾燥させて、当該面にも厚さ $50\mu\text{m}$ の導電性粘着剤層を積層させ、金属蒸着織布の両面に導電性粘着剤層の積層された導電性複合材シート（厚さ $130\mu\text{m}$ ）を作製した。

【0026】実施例6

実施例1において、金属蒸着織布に代えて、金属繊維としてステンレス繊維不織布（巴川製紙社製；トミーファインレックス・SS8；厚さ $50\mu\text{m}$ ）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして導電性複合材シートを作製した。

【0027】実施例1～6においては、粘着力、保持力、タック性や抵抗値のすべてにおいて良好な導電性複合材シートが得られた。実施例4～7と比較例1、2の粘着力、保持力、タック性、抵抗値を下記に示す。なお、比較例として、スリオンテック社製の導電性両面テープのNo. 5401（厚さ： $130\mu\text{m}$ 、粘着剤；カーボン含有アクリル粘着剤、比較例1）と、No. 5805（厚さ $110\mu\text{m}$ 、粘着剤；ニッケル含有アクリル粘着剤、比較例2）を測定した結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
粘着力 1面 N/10mm	2.55 (650)	3.61 (920)	2.55 (650)	4.00 (1020)	3.14 (800)
2面 (gf/25mm)	2.86 (730)	3.26 (830)	2.55 (650)	4.00 (1020)	3.14 (800)
保持力 1面 落下時間	0.1mm	0.1mm	0.1mm	1000分	0.5mm
40℃ 2面 /分	0.1mm	0.1mm	0.1mm	1000分	0.5mm
タック 1面 ボールNo	11	9	6	11	10
2面	11	9	6	11	10
抵抗値 Ω/\square	1×10^2	1×10^4	1×10^3	1×10^3	2×10^{-1}

【0029】粘着力は、JIS Z0237-1991にて測定した。保持力は、JIS Z0237-1991にて測定した。タックは、JIS Z0237-1991にて測定した。抵抗値は、三菱化学社製の高抵抗率計・MCP-HT450にて測定した。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、導電性と粘着性が共に優れた導電性粘着剤が提供され、そのような導電性粘着*

20 *剤を用いた導電性と粘着性が共に優れた導電性複合材が提供される。本発明の導電性粘着剤、それを用いた導電性複合材は、優れた導電性、接着性と共に、優れた電磁波シールド性、電界シールド性、静電気防止性、抵抗発熱性等の諸特性を有するので、これらの諸特性の求められる諸分野の導電性粘着剤あるいは導電性複合材として幅広く好適に用いることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J004 AA04 AA05 AA08 AA09 AA10

AA11 AA18 AA19 CA02 CA03

CA04 CA05 CA06 CA08 CB01

CC02 CD10 DB02 FA05

4J040 CA011 CA031 DD051 DE021

DF041 EK031 HA026 HA066

HA136 JA09 JB09 JB10

KA05 KA07 MA02 MB02

5G301 DA02 DA18 DA23 DA42 DD03

DD06 DD08

BEST AVAILABLE COPY